

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 16 settembre 1894.

Chimica. — *Il paraxilene quale solvente nelle ricerche crioscopiche.* Nota del Socio E. PATERNÒ e del dott. C. MONTEMARTINI.

« Nella Nota sui mutamenti di volume nei miscugli dei liquidi abbiamo accennato, che allo scopo di poter fare le esperienze a 0°, ci eravamo proposti di sostituire alla benzina il toluene. Era però necessario prima di tutto di assicurarci se rispetto al toluene le sostanze di varia funzione chimica avessero presentato lo stesso comportamento che presentano con la benzina. Ed essendo impossibile adoperare il toluene come solvente nelle ricerche crioscopiche, perchè esso si mantiene liquido a bassa temperatura, abbiamo voluto esaminare qualche altro omologo della benzina, sembrandoci che ove gli omologhi della benzina si fossero comportati in modo analogo, non vi era ragione per ammettere che il solo toluene facesse eccezione.

« Il primo idrocarburo scelto a questo scopo fu la paradimetilbenzina, che per il suo punto di fusione nè troppo alto, nè troppo basso e per il suo esteso potere solvente, presentava tutti i requisiti di ottimo solvente nella crioscopia.

« Il paraxilene si fonde a 16°; il suo calore latente di fusione determinato da Colson è stato trovato 39,3, onde con la formola di van t'Hoff $m = G \frac{p}{A}$ si calcola che la costante dell'abbassamento molecolare deve essere eguale a 42,5.

« Il *p*-xilene da noi adoperato proveniva dalla fabbrica di Kahbaum. Prima di adoperarlo lo abbiamo distillato sul sodio e presentava punto di ebollizione costante. Il suo punto di congelamento fu trovato a 13°,23; purificandolo per cristallizzazione, secondo ogni probabilità, avremmo potuto

ottenere un prodotto a punto di congelamento più elevato, ma le considerevoli perdite di prodotto che si hanno in queste operazioni, ed il prezzo del paraxilene ci consigliarono ad impiegarlo tal quale, tanto più che per lo scopo da noi prefissoci non era indispensabile l'assoluta purezza del prodotto.

« I risultati ottenuti sono compresi nelle seguenti tavole:

I. Sostanze varie.

Num. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
<i>Benzina</i> , P. m. = 78.				
1	0,491	0,265	0,539	42,04
2	1,066	0,60	0,562	43,84
3	1,812	1,01	0,556	43,37
4	2,945	1,64	0,556	43,37
5	3,708	2,04	0,550	42,90
6	4,569	2,47	0,540	42,12
7	5,426	2,88	0,531	41,42
8	6,151	3,265	0,531	41,42
9	6,958	3,645	0,523	40,79
<i>Naftalina</i> , P. m. = 128.				
10	0,825	0,32	0,388	49,66
11	2,179	0,80	0,364	46,59
12	6,560	2,12	0,323	41,34
13	12,207	3,87	0,317	40,53
41	24,284	7,12	0,293	39,50
<i>Difenile</i> , P. m. = 154.				
15	0,933	0,38	0,407	61,48
16	1,853	0,535	0,288	44,38
17	4,381	1,26	0,287	44,20
<i>Fenantrene</i> , P. m. = 178.				
18	0,639	0,23	0,360	64,08
19	1,246	0,37	0,296	52,69
20	3,186	0,83	0,260	46,28
21	6,235	1,55	0,248	44,14

Num. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
<i>Ossalato dietilico</i> , P. m. = 146.				
22	0,657	0,18	0,274	40,00
23	1,546	0,49	0,316	46,14
24	2,959	0,90	0,304	44,38
25	4,341	1,27	0,292	42,63
26	5,933	1,65	0,278	40,59
27	7,619	2,07	0,271	39,57
28	9,341	2,47	0,264	38,54
29	11,947	3,06	0,256	37,38
30	13,695	3,44	0,251	36,65
<i>Anidride acetica</i> , P. m. = 102.				
31	0,743	0,35	0,471	48,04
32	1,841	0,77	0,418	42,64
33	4,333	1,585	0,366	37,33
34	8,435	2,755	0,326	33,25
35	12,809	3,82	0,298	30,40
36	21,067	5,40	0,256	26,11
<i>Pirrolo</i> , P. m. = 67.				
37	1,251	0,795	0,635	42,54
38	2,697	1,60	0,509	34,10
39	3,912	2,195	0,506	33,60
40	6,512	3,33	0,511	34,24
<i>Tiofene</i> , P. m. = 84.				
41	0,573	0,32	0,558	46,87
42	1,376	0,77	0,537	45,11
43	2,417	1,27	0,525	44,10
44	3,624	1,84	0,507	42,59
45	5,663	2,805	0,495	41,58
46	7,731	3,78	0,489	41,08

II. Alcaloidi.

Num. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
<i>Anilina</i> , P. m. = 93.				
47	0,592	0,28	0,473	43,99
48	1,628	0,80	0,491	45,66
49	2,683	1,225	0,456	42,41
50	3,662	1,61	0,439	40,83
51	4,633	2,91	0,412	38,32
52	6,285	2,54	0,404	37,57
53	7,997	3,09	0,399	37,11
54	9,309	3,53	0,379	35,25
55	10,698	3,89	0,363	33,76
<i>Piridina</i> , P. m. = 79.				
56	0,488	0,265	0,543	42,90
57	0,955	0,54	0,565	
58	1,805	0,955	0,529	41,79
59	2,800	1,43	0,511	40,37
60	3,677	1,86	0,506	39,97
61	4,722	2,335	0,490	38,71
62	5,572	2,755	0,494	39,03
63	6,460	3,145	0,486	38,39
64	7,528	3,625	0,481	38,00
65	8,684	4,07	0,468	36,97
<i>Piperidina</i> , P. m. = 85.				
66	0,564	0,27	0,461	29,18
67	1,054	0,50	0,474	40,29
68	1,765	0,86	0,487	41,39
69	2,707	1,315	0,485	41,22
70	3,757	1,81	0,482	40,97
71	4,880	2,31	0,472	40,20
72	6,202	2,85	0,459	39,01
73	7,124	3,25	0,456	38,76
74	8,459	3,80	0,449	38,16
<i>Conina</i> , P. m. = 127.				
75	0,718	0,26	0,362	45,97
76	1,540	0,545	0,354	44,96
77	4,023	0,35	0,335	42,54
78	6,805	0,275	0,334	42,42
79	9,936	0,18	0,321	40,77

Num. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
<i>Tribenzilamina</i> , P. m. = 287.				
80	0,872	0,145	0,166	47,64
81	4,366	0,68	0,155	44,48
82	7,849	1,195	0,150	43,03
83	13,029	1,945	0,140	42,76
84	24,282	3,52	0,145	41,61
III. Alcooli.				
<i>Alcool etilico</i> , P. m. = 46.				
85	0,310	0,27	0,871	40,06
86	1,231	0,77	0,625	28,75
87	2,496	1,165	0,623	28,66
88	4,022	1,47	0,365	16,76
89	7,772	1,99	0,256	11,77
90	15,715	2,73	0,173	7,96
91	26,503	3,395	0,128	5,85
<i>Alcool isobutilico</i> , P. m. = 74.				
92	0,364	0,21	0,577	42,70
93	1,001	0,525	0,524	38,78
94	2,317	0,98	0,426	31,52
95	4,523	1,465	0,324	23,98
96	11,038	2,445	0,221	16,35
97	23,395	3,67	0,156	11,54
<i>Trimetilcarbinol</i> , P. m. = 74.				
98	0,449	0,24	0,534	39,52
99	1,455	0,705	0,484	35,82
100	3,092	1,21	0,391	28,93
101	4,127	1,45	0,351	25,97
102	6,385	1,91	0,299	22,13
103	9,463	2,47	0,261	19,31
104	14,631	3,22	0,220	15,28
105	18,754	3,76	0,200	14,80
106	38,266	5,945	0,155	11,47

Num. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
<i>Etere dietitico della glicerina, P. m. = 148.</i>				
107	0,471	0,18	0,382	56,53
108	1,924	0,59	0,306	45,29
109	3,475	0,865	0,249	36,85
110	7,023	1,60	0,228	33,74
111	9,691	2,02	0,208	30,78
112	14,068	2,71	0,192	28,42
113	19,052	3,38	0,177	26,20
114	26,609	4,33	0,163	24,02
<i>Alcool benzoico, P. m. 108.</i>				
115	0,445	0,20	0,449	48,49
116	2,084	0,79	0,383	41,36
117	3,503	1,02	0,291	31,43
118	6,811	1,54	0,226	24,41
119	10,844	1,985	0,183	19,76
120	14,187	2,325	0,164	17,71
121	18,136	2,66	0,147	16,88
122	25,912	3,25	0,125	13,50
IV. Acidi.				
<i>Acido acetico, P. m. = 60.</i>				
123	0,767	0,32	0,417	25,62
124	1,221	0,46	0,377	22,62
125	2,151	0,78	0,362	21,72
126	3,871	1,335	0,350	21,00
127	5,161	1,74	0,337	20,22
128	6,926	2,25	0,324	19,44
129	8,311	2,61	0,314	18,84
130	10,948	3,14	0,289	17,34
131	11,928	3,54	0,296	17,76
132	14,250	4,11	0,281	16,68
<i>Acido benzoico, P. m. = 122.</i>				
133	0,626	0,16	0,255	31,11
134	1,242	0,25	0,201	24,52
135	3,023	0,59	0,195	23,79
136	6,092	1,00	0,164	20,01

Num. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
<i>Acido stearico</i> , P. m. = 284.				
137	1,199	^o 0,145	0,129	36,64
138	2,421	0,22	0,091	25,84
V. Fenoli.				
<i>Fenol ordinario</i> , P. m. = 94.				
139	1,251	^o 0,55	0,439	41,27
140	2,765	1,115	0,403	37,88
141	4,874	1,745	0,358	33,65
142	6,813	2,26	0,332	31,21
143	9,759	2,865	0,293	27,54
144	13,117	3,44	0,262	24,63
145	19,235	4,245	0,221	20,77
146	25,094	5,03	0,200	18,80
147	34,051	5,925	0,172	16,17
<i>Timol</i> , P. m. — 150.				
148	1,116	^o 0,34	0,304	45,60
149	2,092	0,615	0,294	44,10
150	3,151	0,925	0,290	43,50
161	5,589	1,53	0,273	40,95
152	10,227	2,57	0,251	37,65
153	15,341	3,62	0,235	35,25
154	23,212	5,125	0,220	33,00
155	39,335	7,635	0,194	29,10
156	48,335	8,805	0,120	18,00
<i>Salicilato metilico</i> , P. m. — 152.				
157	0,732	^o 0,225	0,302	45,90
158	2,529	0,77	0,304	46,21
159	4,473	1,34	0,299	46,45
160	6,443	1,84	0,285	43,32
161	8,343	2,29	0,274	41,65
162	10,533	2,78	0,264	40,13
163	12,330	3,23	0,261	39,67
164	14,836	3,84	0,259	39,37

« Basta un esame, anche superficiale, dei risultati che precedono per scorgere che lo xilene, come solvente nelle ricerche crioscopiche, ha un comportamento perfettamente simile a quello della benzina, quale è stato provato dalle ricerche pubblicate da uno di noi nel 1889 e confermato da quelle più recenti di K. Auwers (1). Gli idrocarburi, gli eteri, le anidridi ed in generale le sostanze neutre si comportano in modo normale; similmente si comportano gli alcaloidi. Gli acidi danno invece un abbassamento molecolare circa metà del normale. Gli alcoli danno un abbassamento normale o quasi in soluzioni diluite, che però diminuisce rapidamente con la concentrazione, ed i fenoli presentano, ma molto meno pronunziato, lo stesso comportamento degli alcoli. Soltanto il tiofene e il pirrolo si comportano in modo diverso che nella benzina; perchè mentre nella benzina danno risultati anormali, come è stato provato da uno di noi per il primo (2) e da Magnanini (3) per il secondo, nello xilene si comportano affatto normalmente.

« Ma questa differenza non solo non è argomento a provare una diversità nel comportamento crioscopico generale fra benzina e xilene, ma è anzi una nuova prova della loro analogia.

« Ed invero le esperienze di Garelli (4) e di Garelli e Ferratini (5) hanno provato che le anomalie presentate dal tiofene, dal pirrolo e dalla piridina sono dovute alla analogia di costituzione fra queste sostanze e la benzina che si esplica nel fatto che esse cristallizzano insieme,

« E nella stessa guisa che gli omologhi del pirrolo si comportano in modo diverso del pirrolo (6), è chiaro che la dimetilbenzina deve in questo caso comportarsi in modo diverso della benzina.

« Ma la perfetta analogia del comportamento della benzina e del para-xilene, quali solventi nelle ricerche crioscopiche, non si svela solo nel comportamento generale delle sostanze di diversa funzione chimica, essa si manifesta nell'esame più minuto del comportamento delle singole sostanze. Ed in vero:

a) Per gli alcoli indistintamente l'abbassamento molecolare decresce rapidamente con la concentrazione. Per l'alcool etilico nella benzina si riduce ad $\frac{1}{6}$ circa (da 46,46 a 7,86) per una variazione di concentrazione da 0,3 a 23 %, e per lo xilene per una concentrazione da 0,3 al 26 % si riduce similmente da 40,06 a 5,85. Per il trimetilcarbinol nella benzina per una concentrazione variabile da 6,39 a 9,87 l'abbassamento molecolare si riduce da 48 a 28, e nello xilene per una concentrazione variabile da 0,45 a 9,46 si riduce da 39,5 a 19,3, cioè presso a poco nelle stesse proporzioni. Per l'alcool

(1) Zeits. f. phy. Chemie t. XII, p. 689.

(2) Gazz. chimica 1879, p. 666.

(3) Gazz. chimica 1889, p. 142.

(4) Gazz. chimica 1893, p. 334.

(5) Gazz. chimica 1892, p. 243 e 1893, p. 442.

(6) Gazz. chimica 1889, p. 141. — Magnanini per gli N derivati.

benzoico da 40,82 per una concentrazione di circa 1 % si riduce nella benzina a 19,55 per la concentrazione di 20,69 %; e nello xilene da 41,36 per la concentrazione del 2 % si riduce a 15,88 per una concentrazione del 18 % circa.

b) Per i fenoli nella benzina si osserva che l'anomalia più pronunziata si manifesta nel fenol ordinario, mentre che negli omologhi l'andamento si va avvicinando sempre più al normale, ed il salicilato metilico ha un comportamento che può dirsi affatto normale. Lo stesso avviene per lo xilene. L'abbassamento molecolare pel timol nella benzina da 50 scende a 40 per una concentrazione che varia da 1,28 a 17,70, e nello xilene da 45 scende a 35 per una variazione di concentrazione presso a poco corrispondente. Pel salicilato metilico nello xilene da 45 si riduce a 39 per una variazione di concentrazione da meno dell'1 % a circa il 15 %.

c) Per gli acidi nello xilene come nella benzina si ha che gli abbassamenti molecolari sono circa metà dal normale in soluzioni diluite, e subiscono una diminuzione con l'aumento della concentrazione.

d) Gli alcaloidi si comportano comparati uno ad uno in modo perfettamente corrispondente nella benzina e nello xilene. Così l'abbassamento molecolare per l'anilina nella benzina da 46,41 va a 35,96 (conc. 0,88 a 10,65) e nello xilene da 43,99 a 33,76 (da 0,59 a 10,69). Per la piridina da 45 a 40 (conc. da 2,49 a 12,34) nella benzina, e da 40,37 a 36,97 (da 2,8 a 8,6). La tribenzilammina invece che nella benzina da 53,57 scende soltanto a 51,67 (1,29 a 14) nello xilene passa corrispondentemente da 42,48 a 41,65 (1,31 a 24,28 %).

« La perfetta analogia fra questi comportamenti si scorge meglio dallo esame delle curve.

« In quanto al numero da scegliersi come costante dell'abbassamento molecolare nel paraxilene, come abbiamo detto in principio dalla formula di van t'Hoff si calcola il numero 42,5 per uno xilene fusibile a 16°.

« Dalle esperienze fatte si deduce un numero un poco superiore.

« È chiaro che il numero sperimentale non può dedursi dal comportamento degli alcoli, dei fenoli e degli acidi, e che anche per le sostanze che si comportano in modo normale bisogna scegliere le esperienze più appropriate per dedurre la media, cioè quelle in cui l'abbassamento termometrico non è inferiore di 0°,5, nè maggiore di 2°.

		media
Benzina.	Esp. 2, 3, 4 e 5 (0°, 6 — 2, 04)	43,37
Naftalina	11,12 (0°, 8 — 2, 12)	43,96
Difenile	16,17 (0°, 53 — 1, 26)	44,27
Ossalato etilico	23 a 27 (0°, 49 — 2, 07)	42,66
Tiofene	42 a 44 (0°, 74 — 1, 84)	43,93
Anilina	48 a 51 (0°, 8 — 1, 91)	41,80
Tribenzilammina	82 a 84 (0°, 68 — 1, 945)	43,43
		<hr/>
		43,34 media generale

« Come si vede la differenza fra l'abbassamento molecolare calcolato e quello fornito dalle esperienze è molto piccola, e minore a quella che è stata trovata in altri casi. Noi crediamo che per il paraxilene possa scegliersi 43, ed è in base a questo numero che abbiamo calcolato i pesi molecolari segnati nelle tavole ».

Fisica. — *La legge degli stati corrispondenti e i metodi di misura degli elementi critici.* Nota del dott. GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

« È noto che il teorema della corrispondenza termodinamica nei corpi, dedotta dalle equazioni caratteristiche più o meno approssimate che ne rappresentano gli strati fisici, sussiste indipendentemente dalla forma vera di quelle equazioni, per le molteplici verificazioni fatte da Van der Waals fino a Sydney Ioung e Matthias. Ma se la dimostrazione di quella legge non riceve la sua forza da equazioni che senza dubbio rappresentano imperfettamente gli stati fisici; finora però non ne conserva la generalità. Infatti le verificazioni relative alle densità dei liquidi e dei loro vapori saturi di Sydney Ioung (Phil. Mag.) e le eleganti discussioni di Matthias mostrano che il teorema non è applicabile a tutti i corpi presi in blocco, ma solo a gruppi, e che non quadra egualmente bene allo stato di vapore come al liquido. Ora io nel discutere le mie esperienze di quest'anno osservai un fatto che sembra rendere possibile il confronto generale dei corpi; e così mi persuasi che il difetto di generalità di quel teorema debba attribuirsi a indeterminatezza di metodo di misura degli elementi critici che è causa di notevole discrepanza tra i numeri dati da insigni sperimentatori. Basta leggere i lavori di Battelli, Heen e Galitzine per riconoscere la tendenza che li sprona ad un modo preciso di sperimentare e di concepire lo stato critico. Proseguendo l'ordine di idee già esposte (Rend. dell'Acc. dei Lincei ser. 5^a, vol. II, 1^o sem., fasc. 1) mi proposi due questioni da risolvere sperimentalmente, che sono la traduzione in pratica delle conclusioni teoriche: 1^o Ad una data quantità di etere qual volume deve assegnarsi quando si vogliono fare le misure degli elementi critici? poichè è indubitato che un volume può mutare più d'un sesto di sua grandezza presentando sensibilmente gli stessi fenomeni con identica quantità di etere. 2^o Scelto il volume qual indizio deve ritenersi di stato critico; la sparizione del menisco, quella della strozzatura, quella delle strie o altro fenomeno? poichè è certo che avvengono a diverse temperature.

« Per rispondere intanto alla prima questione ho cercato l'andamento delle due densità d e d' , e del rapporto dei volumi v e v' del liquido e del